

RESULT LIST

1 result found in the Worldwide database for:
JP2003234101 as the publication, application, priority or NPL reference number
(Results are sorted by date of upload in database)

1 ALKALINE PRIMARY CELL

Inventor: UEKI SHINICHI; HARADA YOSHIRO; (+3)

Applicant: FDK CORP; TANAKA CHEMICAL CORP

EC:

IPC: H01M6/08; H01M4/06; H01M4/52 (+6)

Publication Info: JP2003234101 - 2003-08-22

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-234101

(P2003-234101A)

(43) 公開日 平成15年8月22日 (2003. 8. 22)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-コード (参考)
H 0 1 M	4/52	H 0 1 M	4/52
	4/06		4/06
	6/08		6/08
			D
			A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-31203(P2002-31203)

(22) 出願日 平成14年2月7日 (2002. 2. 7)

(71) 出願人 000237721

エフ・ディー・ケイ株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(74) 上記1名の代理人 100071283

弁理士 一色 健輔 (外3名)

(71) 出願人 592197418

株式会社田中化学研究所

橋川県高松市白方町45字砂浜割5番10

(74) 上記1名の代理人 100071283

弁理士 一色 健輔 (外2名)

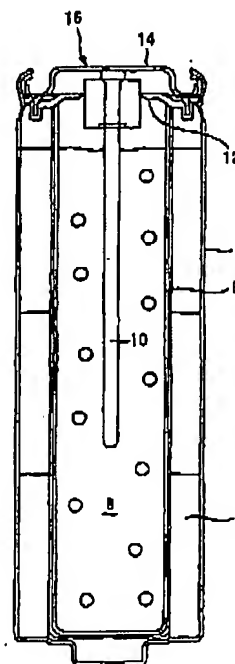
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ一次電池

(57) 【要約】

【目的】 オキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ一次電池において、高容量化・高負荷特性の向上を図りつつ、過放電時の安全性・信頼性を確保する。

【構成】 アルカリ一次電池の正極成形体2は、正極合剤中に、CoとZnの他に、更にAl, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erからなる元素群Aのうちの少なくとも1種類が添加された、一般式が $Ni_{1-x-y-z}Co_xZn_yA_zOOH$ で表記されるオキシ水酸化ニッケルを含み、かつ元素群Aの単独での含有量のモル比率zを、1モル%以下の範囲にする。また、望ましくは、Coの含有量のモル比率xとZnの含有量のモル比率yとの関係を、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ で、しかも $2 \leq x+y \leq 16$ の範囲となるようにする。この正極合剤は中空円筒状の成型体2となして電池缶4内に挿入し、その中心部分にセパレータを介して負極活物質8を配してインサイドアウト型の電池として構成する。



(2)

特開2003-234101

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極合剤中に、コバルトと亜鉛とを含有するオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含むアルカリ一次電池であって、前記オキシ水酸化ニッケル中には更にアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、チタン、スカンジウム、鉄、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウムのうちの少なくとも1つが含まれることを特徴とするアルカリ一次電池。

【請求項2】 前記オキシ水酸化ニッケル中に含まれるアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、チタン、スカンジウム、鉄、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウムは、各元素単独でのモル比率が1モル%以下であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ一次電池。

【請求項3】 前記正極合剤中に、正極活物質として更に二酸化マンガが含まれていることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のアルカリ一次電池。

【請求項4】 前記オキシ水酸化ニッケル中に含有されるコバルトのモル比率を x 、亜鉛のモル比率を y とすると、 x/y が、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ の範囲にあり、かつ x と y との和が、 $2 \leq x+y \leq 16$ の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のアルカリ一次電池。

【請求項5】 前記正極活物質の成形体が中空円筒状に形成され、該正極活物質成形体の中心にセパレータを介して負極活物質を配置してインサイドアウト型に構成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のアルカリ一次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極合剤中にオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ一次電池に係わり、特に高容量化と高負荷特性の向上とを図る技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、高出力特性を有しているアルカリ一次電池としては、正極活物質に二酸化マンガンを、負極活物質に亜鉛を、電解液としてアルカリ水溶液をそれぞれ用いたアルカリマンガン電池が主流となっているが、近年にあつては、デジタルカメラや情報通信端末等を初めとする携帯機器の高性能化に伴い、その電源として用いられているアルカリ一次電池に対して、高負荷特性の更なる向上、及び高容量化の要求が増大してきている。また、アルカリ二次電池にあつては、上記のような要求に応じて出力特性の優れた電池を供給し得る手段として、正極活物質に β 型や γ 型のオキシ水酸化ニッケルを適用することが古くから注目され検討されている（特開昭53-32347号公報、特開昭55-30133号公報等参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来から検討されていた上記 β 型や γ 型のオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として構成したアルカリ二次電池では、高温下に長時間放置すると自己放電のために電池容量が減少してしまうという問題があり、このため当該 β 型や γ 型の従来のオキシ水酸化ニッケルは、そのままではアルカリ一次電池の正極材料としては採用し得ず、実用化に至っていなかった。即ち、一次電池にとっては、自己放電による容量減少は電池機能の消失を意味することであり、よって実用化のためには自己放電による容量減少を改善することが必要不可欠となる。

【0004】そこで、本発明者等は、高温下に長時間放置した場合に生じる自己放電の改善を目的として、オキシ水酸化ニッケルに対して詳細な種々の実験等を行って研究開発を進め、検討を重ねた結果、コバルトと亜鉛とを同時にオキシ水酸化ニッケルに含有させることで、自己放電の抑制が図れて一次電池への適用が可能になることを知得した。

【0005】ところが、その後の研究開発において、オキシ水酸化ニッケルにコバルトと亜鉛とを含有させると、オキシ水酸化ニッケルの単位重量当たりの容量が減少するという問題があることが判明した。

【0006】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高負荷特性の向上と高容量化とを図るべくアルカリ一次電池の正極材料にオキシ水酸化ニッケルを用いた場合に生じる、高温保存状態での自己放電による容量減少の課題を改善して、長期間に亘って貯蔵が可能な製品寿命の長いアルカリ一次電池を提供することにある。

30 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に係る発明のアルカリ一次電池にあつては、正極合剤中に、コバルトと亜鉛とを含有するオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含むアルカリ一次電池であつて、前記オキシ水酸化ニッケル中には更にアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、チタン、スカンジウム、鉄、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウムのうちの少なくとも1つが含まれることを特徴とする。

40 【0008】請求項2に係る発明のアルカリ一次電池にあつては、前記請求項1に記載のアルカリ一次電池において、前記オキシ水酸化ニッケル中に含まれるアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、チタン、スカンジウム、鉄、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウムは、各元素単独でのモル比率が1モル%以下であることを特徴とする。

50 【0009】請求項3に係る発明のアルカリ一次電池にあつては、前記請求項1または2のいずれかに記載のアルカリ一次電池において、前記オキシ水酸化ニッケル中に含まれるアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、

(3)

特開2003-234101

3

4

チタン、スカンジウム、鉄、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウムは、各元素単独でのモル比率が1モル%以下であることを特徴とする。

【0010】請求項4に係る発明のアルカリ一次電池にあっては、前記請求項1～3のいずれかに記載のアルカリ一次電池において、前記オキシ水酸化ニッケル中に含有されるコバルトのモル比率を x 、亜鉛のモル比率を y とすると、 x/y が、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ の範囲にあり、かつ x と y との和が、 $2 \leq x+y \leq 16$ の範囲にあることを特徴とする。

【0011】請求項5に係る発明のアルカリ一次電池にあっては、前記請求項1または2のいずれかに記載のアルカリ一次電池において、前記正極活物質の成形体が中空円筒状に形成され、該正極活物質成形体の中心にセパレータを介して負極活物質を配置してインサイドアウト型に構成されていることを特徴とする。

【0012】即ち、上記の目的を達成するために、オキシ水酸化ニッケルの組成について詳細に検討をした結果、上記構成に係る本発明のアルカリ一次電池のように、コバルトと亜鉛とを含有するオキシ水酸化ニッケル中に対して、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、チタン、スカンジウム、鉄、マンガン、イットリウム、イッテルビウム、エルビウムからなる元素（以下A群元素と記す）を含有させることで、単位重量あたりの容量を改善できることを見出した。

【0013】ここで、A群元素の含有量について詳細に検討を加えた結果、A群を構成している各元素の単独での含有量が1モル%を超えた場合には、高温下に長期間保存した場合の自己放電による容量減少が大きくなるので、当該各元素の単独での含有量は1モル%以下とするのが望ましい。また、A群を構成している元素は、複数の元素を組み合わせて含有させても良い。

【0014】さらに、コバルト含有量のモル比率 x と亜鉛含有量のモル比率 y との関係において、 x/y が、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ の範囲にあり、且つ、和 $x+y$ が、 $2 \leq x+y \leq 16$ の範囲にあると、容量維持率を60%以上に高く維持しつつ、相対初期放電容量の可及的な向上が図れる。これに対し上記 x/y と上記和 $x+y$ とが上記範囲内にないと、相対初期放電容量の向上は概して図れるものの、容量維持率を60%に達せられない。

【0015】また、正極合剤を中空円筒状の成型体となして電池缶内に挿入し、その中心部分にセパレータを介して負極活物質を配したインサイドアウト型の電池として構成することで、更なる低コスト化を図ることができ

る。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るアルカリ一次電池の好適な実施形態例について説明する。

【0017】《第1実施形態》

===正極の作製===

ニッケルとコバルトと亜鉛とA元素（但しAは、Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erの内の少なくとも1つ）とのそれぞれの原子量比率が所定の比率となるように、硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸亜鉛とA群元素の硫酸塩とを混合した混合溶液1000mlを30℃に保持した状態の反応槽中で、pHが11となるように水酸化ナトリウム水溶液を加えて攪拌する。1時間程度攪拌した後、生成した沈殿物をろ過して取り出し、水洗により洗浄を行う。洗浄後、常温で真空乾燥させて粉体サンプルを得る。

【0018】次いで、10モル/lの水酸化ナトリウム水溶液に上記の粉体サンプルを100g加えて攪拌し、溶液温度を30℃～60℃に保つ。前記溶液を攪拌しながら、10重量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液500mlを加えていき、1時間程度の攪拌を行った後、沈殿物をろ過により取り出し、水洗による洗浄を行った後、60℃以下の温度にて真空乾燥を行う。

【0019】合成したオキシ水酸化ニッケルは、プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子工業製 SPS4000）を用いて定量分析を実施し、所定の組成であることを確認した。

【0020】上記手法で得たオキシ水酸化ニッケル100重量%と、導電剤（黒鉛粉末）10重量%と、電解液（40重量% 水酸化カリウム水溶液）5重量%とを混合して、混合物を作製し、加圧成型を行うことで中空状の円筒体を作製して正極とする。

【0021】===負極の作製===

負極活物質として、亜鉛粉末60重量%と、酸化亜鉛を飽和状態で含む水酸化カリウム水溶液40重量%と、アクリル酸樹脂1重量%を加えてゲル状の亜鉛を作製し負極とする。

【0022】===電池の作製===

図1に示すように、上記正極成型体2を有底筒体状の電池缶4内に密着させた状態で挿入配置するとともに、その正極成型体2の内側には、ポリプロピレン系不織布を底側を閉じて円筒状に加工したセパレータ6を挿入配置し、次に電解液として、40重量% KOH水溶液を注液した後、このセパレータ6の内側の中心部分に負極8を注入充填する。上記電池缶4の開口は、集電子10、ガスケット12、負極蓋14が一体化された負極端子16を用いて密閉し、目的とする単三サイズのアルカリ電池をインサイドアウト型に作製する。

【0023】===実施例===

実施例Aとして、Coを5モル%、Znを5モル%、A群元素（但しAは、Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erのいずれか1つ）1モル%をそれぞれ含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いた単三サイズのアルカリ一次電池を作製した。ここで、A群元素としてはAl, Ca, Mg, T

(4)

特開2003-234101

5

6

i, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erの個々のものについてそれぞれ10本ずつ作製し、Alを使用したものを実施例A1、Caを使用したものを実施例A2、Mgを使用したものを実施例A3、Tiを使用したものを実施例A4、Scを使用したものを実施例A5、Feを使用したものを実施例A6、Mnを使用したものを実施例A7、Yを使用したものを実施例A8、Ybを使用したものを実施例A9、Erを使用したものを実施例A10とした。

【0024】なお、その際に比較例A1として、Co, Zn, A群元素のいずれをも含有させていないオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたものも作製した。また、比較例A2～A9として、Coを5モル%、Znを5モル%、A群元素のうちのAl, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mnの各1つを2モル%でそれぞれ含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いた単三サイズのアルカリ一次電池を作製した。さらに、比較例A10としてCoを5モル%、Znを5モル%、Cuを1モル%でそれぞれ含有させた単三サイズのアルカリ一次電池を作製した。そして、これらの比較例A1～A10も10本ずつ作製した。

【0025】また、実施例Bとして、CoとZnとMgとを含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いた単三サイズのアルカリ一次電池を作製した。ここで、実施例B1はCoとZnとMgとの全てを共に1モル%に設定した。

【0026】そして、実施例B2～B8はMgを1モル%に固定して、CoとZnとの含有量を変更した。実施例B2はCoが2モル%、Znが3モル%、実施例B3はCoが3モル%、Znが2モル%、実施例B4はCoが4モル%、Znが6モル%、実施例B5はCo, Znが共に5モル%、実施例B6はCoが6モル%、Znが4モル%、実施例B7はCo, Znが共に6モル%、実施例B8はCo, Znが共に8モル%である。

【0027】なお、その際に比較例Bとして、Mgを1モル%に固定してCoとZnとの含有量を種々に変更し*

$$\text{容量維持率} = (\text{保存後放電持続時間} \times 100) / \text{初期放電持続時間} \quad \dots (1)$$

【0033】

※ ※【表1】

*たオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたものも作製した。比較例B1はCo, Znが共に0.5モル%、比較例B2はCoが3モル%、Znが6モル%、比較例B3はCoが6モル%、Znが3モル%、比較例B4はCo, Znが共に9モル%である。そして、これらの比較例B1～B4についても各10本ずつ作製した。

【0028】更に、実施例C1として、Coを5モル%、Znを5モル%、A群元素のAl, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, ErのうちからMgとMnとの2つを選択して、Mgを1モル%、Mnを0.5モル%それぞれ含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いた単三サイズのアルカリ一次電池、並びに同じく実施例C2として上記A群元素のMgとMnを1モル%ずつ含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いた単三サイズのアルカリ一次電池を各々10本ずつ作製した。

【0029】なお、その際に、比較例C1とし上記A群元素のMgを1モル%、Mnを2モル%それぞれ含有させたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いた単三サイズのアルカリ一次電池についても10本ずつ作製した。

【0030】===保存特性評価試験===

上記実施例A1～A10とB1～B8並びにC1, C2、及び上記比較例A1～A10とB1～B4並びにC1の各アルカリ一次電池に対して、それぞれ5本について1Wの定電力放電により1.0Vまで放電させて、各電池の放電持続時間の平均値を算出して初期放電持続時間とした。

【0031】また、残りの5本は60℃下に20日間保存した後、1Wの定電力放電により1.0Vまで放電させて、各電池の放電持続時間の平均値を算出して保存後放電持続時間とした。

【0032】そして、電池の保存による特性劣化を示す値として、容量維持率なる値を下記の(1)式のように定義し、その結果を表1～表3に比較して示した。

(5)

特開2003-234101

7

	組 成 Ni _{1-x-y} Co _x Zn _y Al _z OOH	比 x/y	和 x+y	容量 維持率	NiOOH を 100とした 相対初期 放電容量	判定
実施例 A1	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Al _{0.01} OOH	1/1	0.10	68	93	○
実施例 A2	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Cu _{0.01} OOH	1/1	0.10	65	93	○
実施例 A3	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Mg _{0.01} OOH	1/1	0.10	70	98	○
実施例 A4	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Ti _{0.01} OOH	1/1	0.10	66	94	○
実施例 A5	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Sc _{0.01} OOH	1/1	0.10	65	93	○
実施例 A6	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Fe _{0.01} OOH	1/1	0.10	63	102	○
実施例 A7	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Mn _{0.01} OOH	1/1	0.10	69	96	○
実施例 A8	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Y _{0.01} OOH	1/1	0.10	68	97	○
実施例 A9	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Yb _{0.01} OOH	1/1	0.10	66	98	○
実施例 A10	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Er _{0.01} OOH	1/1	0.10	72	97	○
比較例 A1	NiOOH	—	—	40	100	×
比較例 A2	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} OOH	1/1	0.10	75	90	×
比較例 A3	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Al _{0.01} OOH	1/1	0.10	50	93	×
比較例 A4	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Cu _{0.01} OOH	1/1	0.10	58	94	×
比較例 A5	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Mg _{0.01} OOH	1/1	0.10	55	95	×
比較例 A6	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Ti _{0.01} OOH	1/1	0.10	53	100	×
比較例 A7	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Sc _{0.01} OOH	1/1	0.10	43	90	×
比較例 A8	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Fe _{0.01} OOH	1/1	0.10	50	102	×
比較例 A9	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Mn _{0.01} OOH	1/1	0.10	58	98	×
比較例 A10	Ni _{0.9} Co _{0.05} Zn _{0.05} Cu _{0.01} OOH	1/1	0.10	35	96	×

【表2】

(6)

特開2003-234101

9

10

	組 成 Ni _x Co _y Zn _z A ₁ OOH	比 x/y	和 x+y	容量 維持率	NiOOHを 100とした 相対初期 放電容量	判定
実施例 B1	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	1/1	0.02	61	100	○
実施例 B2	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	2/3	0.05	65	92	○
実施例 B3	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	3/2	0.05	64	96	○
実施例 B4	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	2/3	0.10	67	92	○
実施例 B5	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	1/1	0.10	70	98	○
実施例 B6	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	3/2	0.10	66	94	○
実施例 B7	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	1/1	0.12	71	94	○
実施例 B8	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	1/1	0.16	66	92	○
比較例 B1	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	1/1	0.01	55	94	×
比較例 B2	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	1/2	0.09	50	91	×
比較例 B3	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	2/1	0.09	48	94	×
比較例 B4	Ni _{0.9} Co _{0.0} Zn _{0.0} Mg _{0.0} OOH	1/1	0.18	59	82	×

【表3】

	A群に属する元素と含有量 モル%		比 x/y	和 x+y	容量 維持率	NiOOHを 100とした 相対初期 放電容量	判定
	Al	Mn					
実施例 C1	1	0.5	1/1	10	66	97	○
実施例 C2	1	1	1/1	10	65	96	○
比較例 C1	1	2	1/1	10	54	96	×

【0034】上記表1及び表2にて明らかなように、CoとZnの他に更にA群元素(Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er)の内のいずれか1つ)を極少量の0.01モル(1モル%)にて含有させた実施例A1～A10及びB1～B8では、その相対初期放電容量を、CoとZnのみを含有させた比較例A2の場合の相対初期放電容量90よりも向上させることができ、かつ容量維持率も比較例A2には若干劣るものの60%以上を確保できて、CoやZn等を全く含有させていない従来のオキシ水酸化ニッケルを用いた比較例A1の容量維持率40%に比して、5割以上の改善が得られた。

【0035】一方、A群元素(Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er)の内のいずれか1つ)を2モル%含有させた表1の比較例A3～A10では、相対初期放電容量の向上は認められるが容量維持*50

*率は60%に達せず、この点で劣りなかった。

【0036】従って、このことから、CoとZnの他に更にA群元素の内のいずれか1つを1モル%以下の極少量にて含有させたオキシ水酸化ニッケルをアルカリ一次電池における正極の活物質として用いることによって、初期放電容量の向上と高温保存後の容量維持率の向上とが図れることが判る。

【0037】また、表2から明らかなように、Coの含有量のモル比率xとZnの含有量のモル比率yとの比x/yが、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ の範囲にあり、且つ、x+yが $2 \leq x+y \leq 16$ の範囲にある実施例B1～B8では、容量維持率を60%以上に維持しつつ、相対初期放電容量を92以上に向上させることができる。これに対し上記x/yと上記x+yとが上記範囲内でない比較例B1～B4では、相対初期放電容量の向上は概して図れるものの、容量維持率が60%に満たなかった。

(7)

特開2003-234101

11

12

【0038】従って、このことから、CoとZnとの含有量のモル比率 x 、 y は、その比 x/y を $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ の範囲に、かつその和 $x+y$ を $2 \leq x+y \leq 16$ の範囲に設定するのが望ましいことが判る。

【0039】また、表3にて明らかなように、CoとZnの他に更にA群元素(Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Er)の内の2つ、ここではMgとMnとをそれぞれ単独で極少量の1モル%以下ずつ含有させた実施例C1, C2は、それぞれ容量維持率が66%、65%となっているように、60%以上に維持しつつ相対初期放電容量を97, 96に向上させることができたのに対し、上記Mnの含有量を2モル%とした比較例C1では、相対初期放電容量は96と向上させ得たが、容量維持率は54%となって60%を維持することができなかった。

【0040】従って、このことから、A群元素は少なくとも1つ以上の複数を組み合わせて、かつ当該A群元素は各元素単独でのモル比率が1モル%以下の微少量を含有させることによって、初期放電容量の向上と高温保存後の容量維持率の向上とが図れることが判る。

【0041】《第2実施形態》この第2実施形態のアルカリ一次電池では、前記第1実施形態のアルカリ一次電*

*池に対し、その正極に用いる活物質に二酸化マンガンを更に加えて変更した点以外は、全く同様の電池構成にして単三サイズのアルカリ電池を作製した。その際に、一般式が $Ni_{1-x-y-z}Co_xZn_yA_zOOH$ (但しAは、Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erの内の1つ)として表記されるCoとZnとA元素とを含有したオキシ水酸化ニッケルには、そのA元素にMgを使用したもの、即ち、 $Ni_{0.99}Co_{0.05}Zn_{0.05}Mg_{0.01}OOH$ として表記されるオキシ水酸化ニッケルを用いた。そして、当該オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを、その混合比を100:0、75:25、50:50、25:75としたものを正極活物質に用いて実施例D1~D4として作製した。また比較対象として上記混合比を0:100としたオキシ水酸化ニッケルを全く含まない二酸化マンガンのみのアルカリ一次電池を比較例D1として作製した。

【0042】そして、上記各実施例D1~D4と比較例D1とに対し、前記第1実施形態と同様の保存特性評価試験を行った。その結果を表4に示す。

【0043】

【表4】

	NiOOH 量 /重量%	MnO ₂ 量 /重量%	容量維持率	電池容量 (相対値)
実施例D1	100	0	70	200
実施例D2	75	25	70	182
実施例D3	50	50	70	158
実施例D4	25	75	70	140
比較例D1	0	100	75	100

【0044】上記の表4にて明らかなように、当該第2実施形態の構成に係るアルカリ一次電池の実施例D1~D4では、第1実施形態の実施例A5に相当する二酸化マンガンを全く含まない実施例D1を基準にして、二酸化マンガンの割合が増える程、相対容量は低くなるものの容量維持率は同等に維持され、特に、比較例D1との比較では、電池容量は格段に向上しており、容量維持率の低下は僅かであり、よって、オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合させて正極活物質に用いることで、アルカリ一次電池の電池容量の向上を兼ねて図れるようになる。

【0045】また、第1実施形態及び第2実施形態のアルカリ一次電池はいずれも正極合剤を中空円筒状の成型体2となして電池缶4内に挿入し、その中心部分にセパレータ6を介して負極活物質を配したインサイドアウト型の電池として構成しており、このようなインサイドアウト型にすることで、更なる低コスト化を図ることができる。

※【0046】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、CoとZnの他に更に、A群元素(Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erの内の少なくとも1つ)を1モル%以下の極少量にて含有させたオキシ水酸化ニッケルをアルカリ一次電池における正極の活物質として用いることによって、オキシ水酸化ニッケルの単位重量あたりの容量を増加させて初期放電容量の向上を図ることができる。

【0047】また、Coの含有量のモル比率 x とZnの含有量のモル比率 y との関係において、比 x/y を、 $2/3 \leq x/y \leq 3/2$ の範囲に設定し、且つ、和 $x+y$ を $2 \leq x+y \leq 16$ の範囲に設定することで、高温長期保存後の容量維持率を60%以上に保つことができる。

【0048】さらに、CoとZnの他に更にA群元素(Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb, Erの内の少なくとも1つ)を含有させた上記オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合させて正極

※50

(8)

特開2003-234101

14

13

活物質に用いることで、容量維持率の低下を僅かに抑えつつ、電池容量を格段に向上させることができ、アルカリ一次電池の電池容量の向上が廉価に図れるようになる。

【0049】また、正極合剤を中空円筒状の成型体となして電池缶内に挿入し、その中心部分にセパレータを介して負極活物質を配したインサイドアウト型の電池として構成することで、更なる低コスト化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアルカリ一次電池の縦断面図である。

る。

【符号の説明】

2 正極成型体

4 電池缶

6 セパレータ

8 負極

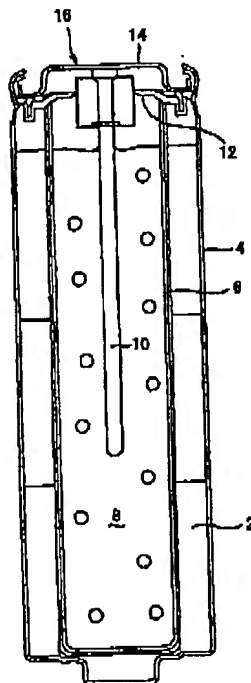
10 集電子

12 ガスケット

14 負極蓋

10 16 負極端子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 植木 伸一
東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
ィー・ケイ株式会社内
(72)発明者 原田 吉郎
東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
ィー・ケイ株式会社内
(72)発明者 中村 光宏
東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
ィー・ケイ株式会社内

(72)発明者 鷺坂 博人
東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
ィー・ケイ株式会社内
(72)発明者 宮崎 武志
東京都港区新橋5丁目36番11号 エフ・デ
ィー・ケイ株式会社内

(9)

特開2003-234101

Fターム(参考) 5H024 AA02 AA14 BB05 BB07 BB08
CC02 CC14 FF07 HH01
5H050 AA02 AA08 AA10 BA04 CA04
CA29 CB13 FA07 GA03 GA08
GA10 HA01 HA02

-1-

JP 2003-234101 (partial translation)

"Alkaline primary battery"

[CLAIMS]

[Claim 1] An alkaline primary battery including nickel oxyhydroxide containing cobalt and zinc as a positive electrode active material in a positive electrode mixture, characterized in that said nickel oxyhydroxide further contains at least one of aluminum, calcium, magnesium, titan, scandium, iron, manganese, yttrium, ytterbium and erbium.

[Claim 2] The alkaline primary battery in accordance with claim 1, characterized in that each single element of aluminum, calcium, magnesium, titan, scandium, iron, manganese, yttrium, ytterbium and erbium contained in said oxyhydroxide has a molar ratio of 1 mol% or less.

[Claim 3] The alkaline primary battery in accordance with claim 1 or 2, characterized in that said positive electrode mixture further contains manganese dioxide as a positive electrode active material.

[0017]

《First Embodiment》

===Production of positive electrode===

In a reaction bath maintaining at 30°C 100 ml of a mixed solution in which nickel sulfate, cobalt sulfate, zinc sulfate and sulfuric acid of group A element are mixed so that an atomic weight ratio of nickel, cobalt, zinc and A element

-2-

(A is at least one of Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb and Er) is a prescribe ratio, an aqueous sodium hydroxide solution is added and stirred so that pH is 11. After stirring for about an hour, a generated precipitate is filtered out and washed with water. After washing, it is dried under vacuum at room temperature to obtain a powder sample.

[0018]

Next, 100 g of the above powder sample is added to 10 mol/l of aqueous sodium hydroxide solution and stirred, maintaining the solution temperature at 30 to 60°C. 500 ml of 10% by weight aqueous sodium hypochlorate solution is added to said solution while being stirred, and after stirring for about an hour, a precipitate is filtered out, washed with water and dried under vacuum at a temperature of 60°C or lower.

[0019]

The prepared nickel oxyhydroxide is subjected to quantitative analysis using a plasma emission spectrometer (SPS4000 manufactured by Seiko Instruments, Inc.) and it is confirmed to have a prescribed composition.

[0020]

10% by weight of nickel oxyhydroxide obtained in the above process, 10% by weight of a conductive agent (graphite powder) and 5% by weight of an electrolyte (40% by weight aqueous potassium hydroxide solution) are mixed to produce a mixture, and this mixture is pressure molded to produce a hollow cylindrical body serving as a positive electrode.

-3-

[0028]

Further, as Example C1, 10 alkaline primary batteries of size AA using, as a positive electrode active material, nickel oxyhydroxide containing 5 mol% of Co, 5 mol% of Zn, and 1 mol% of Mg and 0.5 mol% of Mn selected among group A elements consisting of Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb and Er were produced. Also, as Example C2, 10 alkaline primary batteries of AA size using, as a positive electrode active material, nickel oxyhydroxide containing 1 mol% of each of Mg and Mn of the above group A elements were produced.

[0029]

In this case, as Comparative Example C1, 10 alkaline primary batteries of AA size using, as a positive electrode active material, nickel oxyhydroxide containing 1 mol% of Mg and 2 mol% of Mn of the above group A elements were also produced.

-4-

[0033]

[Table 1]

	Composition $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{A}_2\text{OOH}$	Ratio x/y	Sum $x+y$	Capacity maintenance rate	Relative initial discharge capacity ($\text{NiOOH}=100$)	Judgment
Example A1	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	68	93	○
Example A2	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Ca}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	65	93	○
Example A3	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	70	98	○
Example A4	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Tl}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	66	94	○
Example A5	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Sc}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	65	93	○
Example A6	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	63	102	○
Example A7	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	69	96	○
Example A8	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	68	97	○
Example A9	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Yb}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	68	98	○

-5-

Example A10	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	72	97	○
Comparative Ex A1	NiOOH	-	-	40	100	×
Comparative Ex A2	$\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{OOH}$	1/1	0.10	75	90	×
Comparative Ex A3	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Al}_{0.02}\text{OOH}$	1/1	0.10	50	93	×
Comparative Ex A4	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Ca}_{0.02}\text{OOH}$	1/1	0.10	58	94	×
Comparative Ex A5	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Mg}_{0.02}\text{OOH}$	1/1	0.10	55	95	×
Comparative Ex A6	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Ti}_{0.02}\text{OOH}$	1/1	0.10	53	100	×
Comparative Ex A7	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Sc}_{0.02}\text{OOH}$	1/1	0.10	43	90	×
Comparative Ex A8	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{OOH}$	1/1	0.10	50	102	×
Comparative Ex A9	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.02}\text{OOH}$	1/1	0.10	58	98	×
Comparative Ex A10	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Cu}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	35	96	×

-6-

[Table 2]

	Composition $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{A}_2\text{OOH}$	Ratio x/y	Sum x+y	Capacity maintenance rate	Relative initial discharge capacity ($\text{NiOOH}=100$)	Judgment
Example B1	$\text{Ni}_{0.97}\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.02	61	100	○
Example B2	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.02}\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	2/3	0.05	66	92	○
Example B3	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	3/2	0.05	64	96	○
Example B4	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.04}\text{Zn}_{0.06}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	2/3	0.10	67	92	○
Example B5	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.10	70	98	○
Example B6	$\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.04}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	3/2	0.10	66	94	○
Example B7	$\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.06}\text{Zn}_{0.06}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.12	71	94	○
Example B8	$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.08}\text{Zn}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.16	66	92	○
Comparative Ex B1	$\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.005}\text{Zn}_{0.005}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.01	55	94	×
Comparative Ex B2	$\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.06}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	1/2	0.09	50	91	×

-7-

Comparative Ex B3	$\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.06}\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	2/1	0.09	48	94	×
Comparative Ex B4	$\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.09}\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$	1/1	0.18	59	82	×

[Table 3]

	Content of group A element (mol%)		Ratio x/y	Sum x/y	Capacity maintenance rate	Relative initial discharge capacity (NiOOH=100)	Judgment
	Mg	Mn					
Example C1	1	0.5	1/1	10	66	97	○
Example C2	1	1	1/1	10	65	96	○
Comparative Ex C1	1	2	1/1	10	54	96	×

-8-

[0041]

《Second Embodiment》

In alkaline primary batteries of this second embodiment, alkaline batteries of AA size were produced with the same battery constitution as that of the alkaline primary batteries of the first embodiment except that an active material used in the positive electrode further contains manganese dioxide. At this time, as nickel oxyhydroxide containing Co, Zn and A element which is represented by the general formula: $\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{A}_z\text{OOH}$ (A is one of Al, Ca, Mg, Ti, Sc, Fe, Mn, Y, Yb and Er), nickel oxyhydroxide where Mg is used as A element and which is represented by $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{OOH}$ was used. Using this nickel oxyhydroxide and manganese dioxide in a mixing ratio of 100:0, 75:25, 50:50 and 25:75 as the positive electrode active material, batteries of Examples D1 to D4 were produced. For comparison, an alkaline battery primary containing manganese dioxide only and not containing nickel oxyhydroxide at all (mixing ratio 0:100) was produced as Comparative Example D1.